



Asetalisasi Gliserol Produk Samping Industri Biodiesel Menjadi Solketal Menggunakan Katalis *Amberlyst-15*

Kidung Wulan Utami*, Hary Sulisty, dan Ahmad Tawfiequrrahman Yuliansyah

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No. 2 UGM Yogyakarta 55281

*E-mail: kwulan.utami@gmail.com

Abstract

The government's made a mandatory program to reduce greenhouse gas emissions by encourages the growth of biodiesel production. On the other side, the production of biodiesel has a by-product: glycerol. To improve the economics of the biodiesel production, it's desirable to convert glycerol into value products: solketal, oxygenated fuel additives. Solketal can be used to reduce the particulate emission, improve cold flow properties etc. Solketal produced from acetalization of glycerol with acetone was conducted over a heterogenous acid catalyst, Amberlyst-15, in a batch reactor. Acetalization crude glycerol for producing solketal with parameters: temperature and reaction time. The results indicated that at catalyst concentration 1%, the optimum condition in this acetalization: reaction temperature is 60°C and 90 minutes which have a conversion value of 51,90%. When compared to another glycerol, the higher conversion was obtained with pure ones which has a conversion value of 55,67%. Crude glycerol has low conversion because of its impurities, these are: water, sodium chloride and methanol in different amounts.

Keywords: *biodiesel, acetalization, crude glycerol, solketal*

Pendahuluan

Pemerintah Indonesia melalui Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM) menggalakan Program Mandatori Bahan Bakar Nabati (BBN) untuk mencapai target baruan energi yang telah dicanangkan, melalui pemanfaatan biodiesel sebagai bahan campuran solar. Secara bertahap, kadar biodiesel yang dicampurkan dengan solar akan terus bertambah mulai dari 2,5% hingga target pada tahun 2020 sebesar 30%. Menurut data yang disajikan pada Gambar 1, Asosiasi Produsen Biofuel Indonesia (APROBI) (2020) menjelaskan kapasitas produksi biodiesel Indonesia berkembang hampir tiga kali lipat dari tahun 2013 sebesar 2,81 juta kL/tahun hingga 8,40 juta kL/tahun pada tahun 2019, walaupun sempat mengalami penurunan kapasitas produksi pada tahun 2015. Peningkatan produksi tersebut tentunya berdampak pada peningkatan gliserol sebagai produk samping dalam produksi biodiesel.

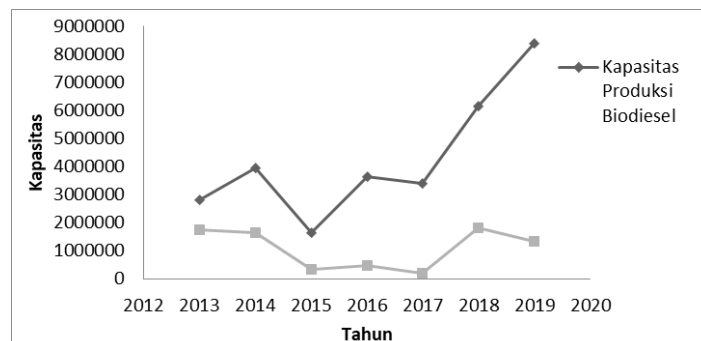
Berdasarkan laporan Trifoi (2016) bahwa dalam setiap proses produksi biodiesel dihasilkan gliserol dengan rasio volumetrik 10:1, yaitu 1 m³ biodiesel menghasilkan 0,1 m³ gliserol. Dengan tingginya pertumbuhan biodiesel di Indonesia, namun tanpa disertai pemanfaatan gliserol, maka akan terjadi penumpukan gliserol berlebih yang akan menyebabkan masalah lingkungan. Maka konversi gliserol produk samping industri biodiesel menjadi produk bernilai tambah harus dijelajah lebih lanjut.

Gliserol sebagai produk samping industri biodiesel mengandung beberapa kontaminan dari reaksi transesterifikasi seperti metanol, air, dan garam natrium klorida. Kontaminan tersebut akan membutuhkan biaya lebih banyak untuk dilakukan pemurnian. Oleh karena itu, berbagai metode telah dilakukan untuk pembuangan dan pemanfaatan gliserol produk samping industri biodiesel yaitu dengan cara pembakaran, pengomposan, dijadikan pakan ternak, pengolahan secara bioteknologi. Namun demikian, metode tersebut tidak begitu menguntungkan bagi produsen biodiesel. Alternatif lain, potensi gliserol dengan kandungan atom oksigen sebesar 52,17% menjadi alasan yang baik untuk dikembangkan menjadi aditif bahan bakar beroksigen, produk turunan asetal yaitu 2,2 dimethyl-1,3 dioxolane-4 metanol (solketal). Menurut Mota (2010), solketal dapat digunakan untuk meningkatkan kualitas biodiesel dengan mengurangi emisi partikulat, meningkatkan sifat aliran, meningkatkan stabilitas oksidasi bahan bakar, meningkatkan kinerja pada cuaca dingin, serta mengurangi pembentukan *gum*. Berdasarkan laporan Nanda (2014), penggunaan solketal sebagai aditif dianggap lebih aman karena LC₅₀ solketal sebesar 3612 ppm, lebih tinggi dibandingkan pada aditif bahan bakar yang umum digunakan, yaitu methyl tertier buthyl ether (MTBE) (<1000 ppm).

Konversi gliserol menjadi solketal dilakukan melalui reaksi asetalisasi gliserol dengan aseton. Katalis berbasis asam ditambahkan untuk mempercepat reaksi konversi gliserol menjadi solketal. Berdasarkan laporan Trifoi (2016), mekanisme reaksi pembentukan solketal menjadi dua langkah yaitu pembentukan hemiasetal dan kemudian pembentukan asetal siklik atau ketal. Hemiasetal terbentuk dari senyawa karbokation yang diserang oleh gugus



hidroksil dari gliserol. Laju pembentukan hemiasetal dipengaruhi oleh laju pembentukan kationnya, sehingga media reaksi harus bersifat cukup asam untuk meningkatkan protonasi dari hemiasetal. Pada tahap kedua yaitu siklisasi senyawa hemiasetal yang dilakukan oleh serangan pasangan elektron yang ada pada gugus hidroksil yang berdekatan dengan atom karbon tersier.



Gambar 1. Kapasitas produksi biodiesel dan kapasitas ekspor biodiesel di Indonesia

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan nilai tambah gliserol produk samping industri biodiesel, dengan melihat potensi gliserol menjadi solketal, selain itu, juga mempelajari dampak temperatur reaksi terhadap konversi gliserol yang dihasilkan.

Metode Penelitian

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari: gliserol produk samping biodiesel yang diperoleh dari PT. Sinarmas Bio Energy (densitas: 1.23 gram/mL), aseton merk: *Mallinckrodt Chemicals* (kemurnian: 99,75%; densitas: 0,79 g/cm³) dan katalis *ion exchanger Amberlyst-15* merk: *Sigma Aldrich* yang diaktifkan dengan oven selama 40 menit pada temperatur 120°C kemudian didinginkan di dalam desikator.

Reaksi asetalisasi gliserol produk samping biodiesel dilakukan pada suatu reaktor *batch* yang terdiri dari labu leher tiga 500 mL yang tersambung pada pendingin balik, dilengkapi dengan pengaduk merkuri dan termometer. Proses pemanasan dilakukan di dalam *water bath*. Prosedur penelitian diawali dengan memasukkan gliserol dan aseton dengan perbandingan mol 1:4 ke dalam reaktor. Motor pengaduk dijalankan dengan kecepatan putar 500 rpm dan *water bath* dinyalakan dengan mengatur temperatur reaksi yaitu: 40-60°C. Ketika kedua reaktan telah mencapai homogenitas, katalis sebanyak 1% dari massa gliserol yaitu 0,92 gram dimasukkan ke dalam reaktor sebagai waktu awal reaksi ($t=0$), reaksi berlangsung selama 90 menit. Setelah katalis dimasukkan selang 30 menit, sampel diambil untuk dianalisis kadar gliserolnya. Analisis kadar gliserol dilakukan dengan analisis titrasi iometri. Perhitungan konversi gliserol (X_G) dihitung seperti pada persamaan 1.

$$X_G = \frac{Gb_0 - Gb_s}{Gb_0} \times 100 \% \quad (1)$$

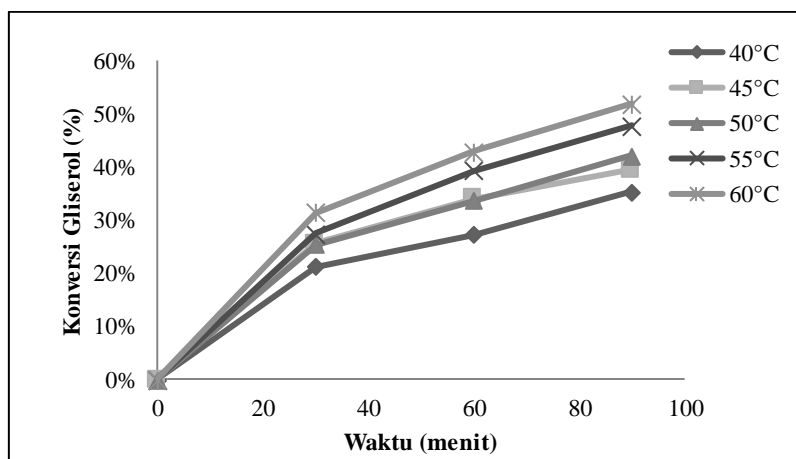
Hasil dan Pembahasan

Variabel penelitian berupa temperatur pada reaksi asetalisasi gliserol produk samping biodiesel menjadi solketal, diharapkan dapat memberikan konversi gliserol yang optimum.

Suatu reaksi dapat berlangsung bila energi aktivasi terlampaui, salah satu parameter yang mempengaruhi energi aktivasi adalah temperatur. Semakin tinggi temperatur reaksi, maka akan semakin kecil energi aktivasinya sehingga reaksi akan berlangsung lebih cepat dan konversi reaktan menjadi produk akan menjadi lebih cepat juga. Pengaruh temperatur terhadap konversi gliserol produk samping biodiesel menjadi solketal dipelajari pada perbandingan mol gliserol-aseton sebesar 1:4 dan jumlah katalis yang digunakan sebesar 1% (dari massa gliserol). Variasi temperatur yang digunakan dari temperatur 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, dan 60°C. Hasil pengamatan dapat dilihat pada Tabel 1. dan Gambar 2.

Tabel 1. Data Konversi Gliserol pada Berbagai Temperatur

Waktu (menit)	Konversi Gliserol, X_G (%)				
	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	21,25	25,61	25,26	27,32	31,45
60	27,17	33,99	33,64	39,34	42,78
90	35,34	39,49	42,17	47,79	51,90



Gambar 2. Pengaruh temperatur terhadap konversi gliserol

Hasil pengamatan menunjukkan konversi gliserol yang diperoleh cukup tinggi pada keempat variasi temperatur. Kenaikan nilai konversi gliserol menunjukkan bahwa katalis *Amberlyst-15* aktif bekerja. Pada waktu reaksi selama 90 menit, keempat variasi temperatur menunjukkan konversi gliserol yang terus meningkat, konversi gliserol tertinggi diperoleh menggunakan variasi temperatur 60°C yaitu sebesar 51,90%. Hal ini menjelaskan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi, maka akan semakin tinggi juga konversi gliserolnya. Pada temperatur yang tinggi gerakan molekul menjadi tidak beraturan sehingga akan meningkatkan tumbukan antar reaktan. Tumbukan antar reaktan akan mempercepat proses konversi gliserol menjadi solketal. Berdasarkan penelitian Shahinur dkk (2020), ketika solketal sudah terbentuk sebanyak 25%, solketal akan bertindak sebagai solven dan membantu gliserol-aseton mencapai homogenitasnya, hal ini diikuti dengan konversi gliserol yang semakin tinggi. Selain itu, hal serupa diperoleh Ilgen dkk (2017) yang melakukan variasi temperatur 20°C, 35°C dan 60°C untuk konversi gliserol menjadi solketal menggunakan katalis *Amberlyst-46*. Hasil pengamatan menunjukkan *yield* solketal tertinggi diperoleh dengan menggunakan temperatur reaksi 60°C, yaitu sebesar 84%. Oleh karena itu, temperatur 60°C merupakan temperatur yang optimum untuk proses konversi gliserol menjadi solketal.

Dari data pengamatan konversi gliserol terhadap temperatur maka dapat dihitung nilai konstanta laju reaksinya. Hasil perhitungan konstanta laju reaksi tiap variasi temperatur disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Konstanta Laju Reaksi Asetalisasi pada Berbagai Temperatur

Temperatur, °C	Konstanta Laju Reaksi, k (10^{-3} g/mgek.menit)
40	3,286
45	3,442
50	4,275
55	5,513
60	5,904

Nilai konstanta laju reaksi asetalisasi yang ditunjukkan pada Tabel 2 memiliki kecenderungan semakin meningkat seiring dengan kenaikan temperatur. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi temperatur, energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul akan meningkat. Peningkatan energi kinetik menyebabkan adanya tumbukan antar molekul sehingga reaksi akan menjadi semakin cepat. Apabila dibuat hubungan antara konstanta laju reaksi dengan temperatur menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut:

$$k = 175,388e^{\frac{-3,425}{T(K)}}$$

Pengujian gliserol produk samping biodiesel menjadi solketal, diperoleh dari PT. Sinarmas *Bio Energy* yang menggunakan tanaman kelapa sawit sebagai bahan baku pembuatannya. Kandungan kontaminan yang terdapat pada gliserol dijabarkan pada Tabel 3. Dari hasil pengujian diperoleh konversi gliserol tertinggi yaitu 51,90% pada variasi temperatur 60°C. Hal serupa diperoleh da Silva (2011) yang melakukan konversi gliserol menjadi solketal dengan gliserol produk samping industri biodiesel di Brazil. Reaksi dijalankan menggunakan katalis *Amberlyst-15* pada temperatur reaksi 70°C selama 60 menit. Hasil pengamatan menunjukkan perolehan konversi sebesar 50%.

Tabel 3. Komposisi Gliserol Produk Samping dari Industri Biodiesel

Komposisi	Hasil
Gliserol	80,25%
Air	13,73%
Metanol	0,02%
NaCl	3,14%

Pengujian menggunakan gliserol yang berbeda dilakukan untuk mengetahui pengaruh konversi terhadap kontaminan yang terkandung di dalam gliserol produk samping biodiesel. Gliserol (kemurnian: 98%) dan aseton dengan perbandingan mol gliserol dan aseton 1:4, katalis dengan konsentrasi 1% dari massa gliserol dan temperatur reaksi 60°C selama 90 menit, memperoleh konversi gliserol sebesar 55,67%. Berdasarkan penelitian da Silva (2011), kandungan air, NaCl yang tinggi akan menurunkan sifat keasaman pada katalis, sehingga menurunkan keefektifan kerja katalis. Garam NaCl akan terurai menjadi ion-ionnya, ion Na kation akan melemahkan sisi aktif katalis dan ion Cl anion akan bereaksi dengan air membentuk HCl. Dalam percobaan asetalisasi menggunakan HCl pekat sebagai katalis, konversi gliserol yang didapat sebesar 20%. Hal ini menunjukkan bahwa HCl bukan katalis yang baik untuk asetalisasi gliserol menjadi solketal.

Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah kondisi optimum diperoleh ketika reaksi dijalankan pada temperatur 60°C dengan perbandingan mol gliserol dan aseton 1:4, konsentrasi katalis 1% dari massa gliserol dan kecepatan pengadukan 500 rpm, konversi gliserol yang diperoleh sebesar 51,90%. Reaksi asetalisasi gliserol produk samping biodiesel pada temperatur kisaran 40-60°C dapat didekati dengan persamaan Arrhenius

$$k = 175,388 e^{\frac{-3,425}{T(K)}} \text{ gram /mgrek. menit}$$

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada yang telah menyediakan bahan baku dan alat untuk menjalankan penelitian ini.

Daftar Notasi

- X_G = konversi gliserol [%]
 G_{b0} = konsentrasi gliserol bebas awal [mgek/gram]
 G_{bs} = konsentrasi gliserol bebas sisa tiap waktu [mgek/gram]
 k = tetapan laju reaksi asetalisasi gliserol menjadi solketal [g/(mgek.menit)]
 T = temperatur [Kelvin]

Daftar Pustaka

- Asosiasi Produsen *Biofuel* Indonesia. <https://databoks.katadata.co.id/datapublish/2020/01/09/produksi-biodiesel-2009-2018-meningkat-3000-persen> (diakses 9 Maret 2020).
Da Silva C, Mota C. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: 3547-3551.
Dharmawan A, Nuva, Sudaryanti, DA, Prameswari AA, Amalia R, Dermawan A. Pengembangan bioenergi di Indonesia, peluang dan tantangan kebijakan industri biodiesel. Working Paper 242 Pusat Penelitian Kehutanan Internasional (CIFOR) 2018
Ilgen O, Yerlikaya S, Akyurek F. Synthesis of solketal from glycerol and acetone over amberlyst-46 to produce an oxygenated fuel additive. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 2017; 61 (2): 144-148.
Indrihapsari I, Sulisty H, Budhijanto B. Konversi gliserol menjadi bioaditif menggunakan katalis ion exchanger. *Symposium Nasional RAPI* 2017; XVI: 1412-9612.
Mota C, da Silva CXA, Rosenbach N, Costa J, da Silva F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy Fuels Article* 2010; 24 (4): 2733-2736.
Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier MA, Xu C. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor : Process optimization. *Fuel* 2014; 128: 113-119.



- Rahaman MS, Phung TK, Hossain MA, Chowdhury E, Tulaphol S, Lalvani SB, O'Toole M, Willing GA, Jasinski JB, Cricker M, Sathitsuksanoh N. Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal. *Applied Catalysis A : General* 2020; 592
- Trifoi AR, Agachi PS, Pap T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives : A review of their synthesis protocols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 62: 804-814.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Heni Anggorowati (UPN "Veteran" Yogyakarta)

- Penanya : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Bagaimana jika suhu reaksi dinaikkan lebih dari 60 °C dan waktu reaksi dinaikkan menjadi lebih dari 90 menit ?

Jawaban : Dipilih suhu reaksi maksimal 60 °C karena titik didih aseton adalah 58 °C
Untuk pemilihan waktu reaksi 90 menit karena berdasarkan penelitian sebelumnya pada suhu 60 menit sudah mencapai konversi maksimal namun dalam penelitian ini kami coba menambahkan waktu reaksi menjadi 90 menit dan ternyata konversi masih naik dan ketika dicoba sampai 120 menit sudah mengalami penurunan konversi.
- Penanya : Dhica Amrullah Setya (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Mengapa katalis yang digunakan adalah amberlist 15 ?

Jawaban : Karena amberlist 15 adalah katalis padat yang komersil, murah, umum digunakan serta memiliki gugus aktif ion H^+ sehingga bisa langsung bisa digunakan sedangkan untuk katalis padat yang lainnya perlu diaktifasi terlebih dahulu.